

REMARKS/ARGUMENTS

The submitted amendment under Rule 312 seeks to conform the claims with those in WO 99/51343, filed as PCT/EP 99/02085, 03/26/1999, of which the subject application is a 371 national stage application.

A translation of Claim 1 of the WO document is attached, as well as a copy of the WO document.

The changes sought by the amendment are as follows:

(1) In Claim 1, the subscript j to Sb present in component C, X^8 , $Sb_jH_kO_z$, is to be changed from “0.1 to 50” to 0.05 to 50”. Basis for this change appears in Claim 1 of WO 99/51343, please see the translation of that claim.

(2) Also in Claim 1, the recitations “or Ba”, “or Zn”, “or Ta”, “or Ba” appearing in the definitions of X^5 , X^6 , X^7 and X^8 , appear in the subject amended claim, and in fact, in the allowed claim, as “and/or Ba”, “and/or Zn”, “and/or Ta” and “and/or Ba”, respectively.

Basis for the above appears in original Claim 1 of the PCT document, that is in Claim 1 prior to amendment presented in the annexes for the International Preliminary Examination report.

(3) New Claim 6 is a process for the preparation of the multimetal oxide material as claimed in Claim 1 and it differs from Claim 2 in the recitation “as starting material 2 are performed in association with one another”. Claim 2 recites “as starting material 2 are performed separately”. Claim 2 is the claim of the noted annex. Claim 6 corresponds to the second preparatory alternate recited in Claim 2 as filed before the amendment in the annex. Example 3, page 24, discloses associated preparation of starting materials 1 and 2.

It is believed that the requested amendment raises no new issues requiring further consideration or search for the following reason.

As indicated in the statement of reasons for allowance, the prior art

Martin, however, neither discloses nor fairly suggests the modification of his catalytic composition by the addition of a third spatially distinct region of differing composition. The instantly claimed multimetal oxide material containing three three-dimensional regions is therefore patentable over the teachings of Martin, the closest prior art of record.

Change (1) relates to the definition of the third component C of the multimetal oxide material. Since the definition change relates to but one spatially distinct component of three and Martin discloses only a two component composition, no new search is required.

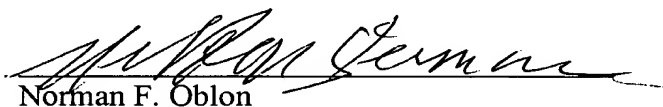
With respect to change 2, it is obvious from the specification that the recitation "or" itself is to be read as not excluding "and/or", please see page 3 of the specification, last paragraph where X⁵ is Ca and/or Sr and X⁶ is Si and/or Al. Moreover, these changes do not vary the number of spatially distinct components.

Change 3, relating to the submission of new Claim 6, concerns an alternative preparation disclosed and recited in original Claim 2, that is the claim present in the unamended EP document as filed and translated as the national phase document. New Claim 6 depends from Claim 1 and contains all the limitations thereof.

Entry of the here submitted amendment is solicited.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel: (703) 413-3000
Fax: (703) 413 -2220
(OSMMN 08/03)
MNS/rac

Milton Serman
Registration No. 27,499



e-mail: newtypecom@cs.com
e-mail: newtypecomm@aol.com
www.newtypecomm.com

STATE OF NEW YORK)
CITY OF NEW YORK :
COUNTY OF NEW YORK)

445 Fifth Avenue
New York, New York 10016
Phone 212/686-5555
Fax 212/686-5414

CERTIFICATION

This is to certify that the following is, to the best of our knowledge and belief, a true and accurate translation into ENGLISH of the attached document(s) relating to:

Pages 34 and 35 of WO 99/51343 - PCT/EP99/02085 regarding multi-metal oxide compounds

written in GERMAN.


NEWTYPE COMMUNICATIONS, INC.

Sworn to and subscribed before me
this 18th day of December, 2003.


NOTARY PUBLIC

MICHAEL A. PRESTIA
Notary Public, State of New York
No. 01PR3157725
Qualified in Queens County
Commission Expires May 31, 2007

WO 99/51343

34

PCT/EP99/02085

Claims

1. Multi-metal oxide compositions of the general formula I



in which the variables have the following meaning:

A	= $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$,
B	= $X^7_iCu_hH_lO_y$,
C	= $X^8_jSb_kH_kO_z$,
X^1	= W, Nb, Ta, Cr and/or Ce,
X^2	= Cu, Ni, Co, Fe, Mn and/or Zn,
X^3	= Sb and/or Bi,
X^4	= Li, Na, K, Rb, Cs and/or H,
X^5	= Mg, Ca, Sr and/or Ba,
X^6	= Si, Al, Ti and/or Zr,
X^7	= Mo, W, V, Nb and/or Ta,
X^8	= Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr and/or Ba,
a	= 1 to 8,
b	= 0.2 to 5,
c	= 0 to 23,
d	= 0 to 50,
e	= 0 to 2,
f	= 0 to 5,
g	= 0 to 50,
h	= 0.3 to 2.5,
i	= 0 to 2,
j	= 0.05 to 50,
k	= 0 to 50,

x, y, z = numbers determined by the valency and frequency of the elements in (I) that are different from oxygen and

p, q, r = numbers different from zero, with the proviso that the ratio $p/(q+r) = 20:1$ to $1:20$ and the ratio $q/r = 20:1$ to $1:20$,

containing the moiety $[A]_p$ in the form of three-dimensionally extended regions A of the chemical composition

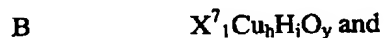


WO 99/51343

35

PCT/EP99/02085

the moiety $[B]_q$ in the form of three-dimensionally extended regions B of the chemical composition



the moiety $[C]_r$ in the form of three-dimensionally extended regions C of the chemical composition



wherein the regions A, B, C are distributed relative to one another such as in a mixture of finely divided A, finely divided B and finely divided C.

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 23/887, C07C 51/25	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/51343 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1999 (14.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02085 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1999 (26.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 15 281.7 6. April 1998 (06.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23, D-69198 Schriesheim (DE). UNVER- RICH, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: MULTI-METAL OXIDE COMPOUNDS (54) Bezeichnung: MULTIMETALLOXIDMASSEN (57) Abstract The invention relates to multi-metal oxide compounds with a multi-component structure, containing molybdenum, vanadium, copper and antimony, as well as one or more certain other metals. The invention also relates to the use of said compounds for producing acrylic acid from acrolein by gas phase catalytic oxidation. (57) Zusammenfassung Molybdän, Vanadium, Kupfer and Antimon sowie eines oder mehrere bestimmter anderer Metalle enthaltende Multimetalloxidmassen mit einer mehrkomponentigen Struktur, sowie deren Verwendung zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Multimetalloxidmassen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I



10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- A = $MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$,
 B = $X^7_1Cu_hH_iO_y$,
 15 C = $X^8_1Sb_jH_kO_z$,
 X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce, vorzugsweise W, Nb und/oder Cr,
 X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn, vorzugsweise Cu, Ni, Co und/oder Fe,
 20 X^3 = Sb und/oder Bi, vorzugsweise Sb,
 X^4 = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H, vorzugsweise Na und/oder K,
 X^5 = Mg, Ca, Sr und/oder Ba, vorzugsweise Ca, Sr und/oder Ba,
 X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr, vorzugsweise Si, Al und/oder Ti,
 X^7 = Mo, W, V, Nb und/oder Ta, vorzugsweise Mo und/oder W,
 25 X^8 = Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba, vorzugsweise Cu und/oder Zn, besonders bevorzugt Cu,
 a = 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6,
 b = 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,5,
 c = 0 bis 23, vorzugsweise 0 bis 4,
 30 d = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 3,
 e = 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 0,3,
 f = 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 2,
 g = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20,
 h = 0,3 bis 2,5, vorzugsweise 0,5 bis 2, besonders bevorzugt
 35 0,75 bis 1,5,
 i = 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1,
 j = 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,2 bis 20, besonders bevorzugt 0,2 bis 5,
 k = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 20, besonders bevorzugt 0
 40 bis 12,

x,y,z = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt werden und

45

2

p,q,r = von Null verschiedene Zahlen, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis $p/(q+r) = 20:1$ bis $1:20$, vorzugsweise $5:1$ bis $1:14$ und besonders bevorzugt $2:1$ bis $1:8$ und das Verhältnis $q/r = 20:1$ bis $1:20$, vorzugsweise $2:1$ bis $1:2$ und besonders bevorzugt $1:1$ beträgt,

die den Anteil $[A]_p$ in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche A der chemischen Zusammensetzung

10 A $MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x,$

den Anteil $[B]_q$ in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche B der chemischen Zusammensetzung

15 B $X^7_1Cu_hH_iO_y$ und

den Anteil $[C]_r$ in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche C der chemischen Zusammensetzung

20 C $X^8_1Sb_jH_kO_z$

enthalten, wobei die Bereiche A, B, C relativ zueinander wie in einem Gemisch aus feinteiligem A, feinteiligem B und feinteiligem C verteilt sind.

25

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Multimetalloxidmassen (I) für katalytische Gasphasenoxidationen niedermolekularer organischer Verbindungen, insbesondere von Acrolein zu Acrylsäure, sowie Verfahren zur Herstellung von

30 Multimetalloxidmassen (I).

Die DE-A 44 05 514, die DE-A 44 40 891, die DE-A 19 528 646 und die DE-A 19 740 493 betreffen Multimetalloxidmassen, die einen Zweikomponenten-Aufbau $[A']_p \cdot [B']_q$ aufweisen, wobei die dortigen Bruttoelementzusammensetzungen der Komponente A' und der Komponente B' mit den Bruttoelementzusammensetzungen der Komponente A und der Komponente B der Multimetalloxidmassen (I) der vorliegenden Erfindung jeweils übereinstimmen.

40 Nachteilig an den vorgenannten Multimetalloxidmassen des Standes der Technik ist jedoch, daß bei ihrer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure die Selektivität der Acrylsäurebildung bei vorgegebenem Umsatz nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag.

45

Die WO 96/27437 betrifft Multimetalloxidmassen, die die Elemente Mo, V, Cu und Sb als wesentliche Bestandteile enthalten und deren Röntgenbeugungsdiagramm bei einem 2θ -Wert von $22,2 \pm 0,3^\circ$ die intensitätsstärkste Linie aufweist. Die WO 96/27437 empfiehlt diese
 5 Multimetalloxidmassen als geeignete Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Ferner empfiehlt die WO 96/27437 als Antimonquelle zur Herstellung dieser Multimetalloxidmassen auf Sb_2O_3 zurückzugreifen. Eine Vorabherstellung einer Sb-haltigen Komponente lehrt die WO 96/27437
 10 nicht.

Die EP-B 235 760 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sb, Mo, V und/oder Nb enthaltenden Multimetalloxidmassen, die als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von
 15 Acrolein zu Acrylsäure geeignet sind. Als Antimonquelle zur Herstellung dieser Multimetalloxidmassen empfiehlt die EP-B 235 760 ein vorab hergestelltes Antimonat einzusetzen. Die Vorabherstellung einer Cu-haltigen Komponente lehrt die EP-B 235 760 nicht.

20 Nachteilig an den Multimetalloxidmassen der WO 96/27437 und der EP-B 235 760 ist, daß bei ihrer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure ihre Aktivität und die Selektivität der Acrylsäurebildung ebenfalls nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, neue Multimetalloxidmassen zur Verfügung zu stellen, die bei einer Verwendung als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure die Nachteile der Katalysatoren
 30 des Standes der Technik allenfalls noch in einem verringerten Umfang aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Multimetalloxidmassen (I) gefunden.

35 Bevorzugte Multimetalloxidmassen I sind solche, deren Bereiche A eine Zusammensetzung der nachfolgenden allgemeinen Formel II aufweisen

40 $Mo_{12}V_a \cdot X^1_b \cdot X^2_c \cdot X^5_f \cdot X^6_g \cdot O_x$ (II),

mit

$X^1 =$ W und/oder Nb,
 45 $X^2 =$ Cu und/oder Ni,
 $X^5 =$ Ca und/oder Sr,
 $X^6 =$ Si und/oder Al,

- a' = 2 bis 6,
b' = 1 bis 2,
c' = 1 bis 3,
f' = 0 bis 0,75,
5 g' = 0 bis 10 und
x' = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird.

Ferner ist es von Vorteil, wenn die Anteile [B]_q, [C]_r der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) in den letzteren in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche der chemischen Zusammensetzung B, C enthalten sind, deren Größtdurchmesser d (längste durch den Schwerpunkt des Bereiches gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereiches befindlicher Punkte) > 0 bis 300 µm, vorzugsweise 0,01 bis 100 µm und besonders bevorzugt 0,05 bis 20 µm betragen. Selbstverständlich können die Größtdurchmesser aber auch 0,01 bis 150 µm oder 75 bis 125 µm betragen (die experimentelle Ermittlung der Größtdurchmesser gestattet z.B. eine Mikrostrukturanalyse mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM)).

Der Anteil [A]_p kann in den erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) amorph und/oder kristallin vorliegen.

25 Prinzipiell können auch die Anteile B, C in den erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) amorph und/oder kristallin vorliegen.

Erfindungsgemäß günstig ist es, wenn die Promotorenphase B aus Kristalliten von Oxometallaten B besteht oder solche Oxometallatkristallite B enthält, die das Röntgenbeugungsmuster und damit den Kristallstrukturtyp wenigstens eines der nachfolgenden Kupfermolybdate aufweisen (der Ausdruck in Klammern gibt die Quelle für den zugehörigen Röntgenbeugungsfingerabdruck wieder) oder wenn die Promotorphase B aus Kristalliten dieser Kupfermolybdate besteht oder solche Kupfermolybdatkristallite enthält:

Cu4Mo6O20 [A. Moini et al., Inorg. Chem. 25 (21) (1986) 3782-3785],

40 Cu4Mo5O17 [Karteikarte 39-181 der ICPDS-ICDD Kartei (1991)],

α-CuMoO4 [Karteikarte 22-242 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

Cu6Mo5O18 [Karteikarte 40-865 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

45

5

$\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit $x = 0$ bis $0,25$ [Karteikarte 24-56 und 26-547 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

$\text{Cu}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ [Karteikarte 35-17 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

5

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ [Karteikarte 36-405 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

10 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ [Karteikarte 24-55 und 34-637 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)],

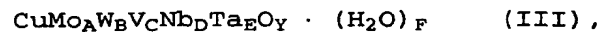
Cu_2MoO_5 [Karteikarte 22-607 der JCPDS-ICDD Kartei (1991)].

15 Erfindungsgemäß vorteilhaft sind Anteile B, die Oxometallate B enthalten oder aus ihnen bestehen, die das Röntgenbeugungsmuster und damit den Kristallstrukturtyp des nachfolgenden Kupfermolybdat aufweisen oder die dieses Kupfermolybdat selbst enthalten oder aus ihm bestehen:

20 CuMoO_4 -III mit Wolframit-Struktur gemäß Russian Journal of Inorganic Chemistry 36 (7) (1991) 927 - 928, Tabelle 1.

Unter diesen sind diejenigen mit der nachfolgenden Stöchiometrie III

25



mit

30 $1/(A+B+C+D+E)$: 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

F: 0 bis 1,

35

$B+C+D+E$: 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,7, und

Y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

40

bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind unter diesen diejenigen der Stöchiometrien IV, V oder VI:

45

6



mit

5 $1/(A+B+C):$ 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

B + C: 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,7, und

10

Y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird;

15



mit

1/(A+B): 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

20

A, B: 0 bis 1 und

Y eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird;

25



30 mit

$1/(A+C):$ 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

35

A, C: 0 bis 1 und

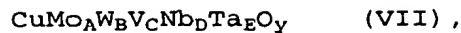
Y: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird.

40

Die Herstellung solcher Oxometallate B offenbart beispielsweise die EP-A 668 104.

45 Geeignete Promotorphasen B sind auch solche, die Oxometallate B der nachfolgenden Stöchiometrie VII

7



mit

5 $1/(A+B+C+D+E)$: 0,7 bis 1,3, vorzugsweise 0,85 bis 1,15, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05 und ganz besonders bevorzugt 1,

10 $(B+C+D+E)/A$: 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,3, besonders bevorzugt 0,075 bis 0,15 und ganz besonders bevorzugt 0,11 und

15 Y: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird,

eines Strukturtyps enthalten oder aus ihnen bestehen, der als HT-Kupfermolybdat-Struktur bezeichnet wird und nachfolgend durch sein Röntgenbeugungsmuster (Fingerabdruck), wiedergegeben durch
20 seine charakteristischsten und intensivsten Beugungslinien in Gestalt von von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabständen d [Å], definiert wird:

25	6,79 ± 0,3
	3,56 ± 0,3
	3,54 ± 0,3
	3,40 ± 0,3
	3,04 ± 0,3
30	2,96 ± 0,3
	2,67 ± 0,2
	2,66 ± 0,2
	2,56 ± 0,2
	2,36 ± 0,2
35	2,35 ± 0,2
	2,27 ± 0,2
	2,00 ± 0,2
	1,87 ± 0,2
	1,70 ± 0,2
40	1,64 ± 0,2
	1,59 ± 0,2
	1,57 ± 0,2
	1,55 ± 0,2
	1,51 ± 0,2
45	1,44 ± 0,2.

8

Für den Fall, daß die Promotorphase B eine Mischung aus verschiedenen Oxometallaten B enthält oder aus einer solchen besteht, wird eine Mischung aus Oxometallaten mit Wolframit- und HT-Kupfermolybdat-Struktur bevorzugt. Das Gewichtsverhältnis von Kristalliten mit HT-Kupfermolybdat-Struktur zu Kristalliten mit Wolframit-Struktur kann dabei 0,01 bis 100, 0,1 bis 10, 0,25 bis 4 sowie 0,5 bis 2 betragen.

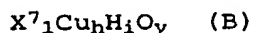
Die Herstellung von Oxometallaten VII bzw. sie enthaltenden Massen offenbart z.B. die DE-A 19 528 646.

Insbesondere sind solche erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen bevorzugt, deren Bereiche C im wesentlichen aus Kristalliten bestehen, die den Trirutil-Strukturtyp des α - und/oder β -Kupferantimonats CuSb_2O_6 aufweisen. α - CuSb_2O_6 kristallisiert in einer tetragonalen Trirutil-Struktur (E.-O. Giere et al., J. Solid State Chem. 131 (1997) 263-274), während β - CuSb_2O_6 eine monoklin verzerrte Trirutil-Struktur aufweist (A. Nakua et al., J. Solid State Chem. 91 (1991) 105-112 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 17-284 in der JCPDS-ICDD-Kartei 1989). Darüber hinaus werden Bereiche C bevorzugt, die die Pyrochlore-Struktur des Minerals Partzite, eines Kupfer-Antimon-Oxid-Hydroxyds mit der variablen Zusammensetzung $\text{Cu}_y\text{Sb}_{2-x}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{6-7}$ ($y \leq 2, 0 \leq x \leq 1$) aufweisen (B. Mason et al., Mineral. Mag. 30 (1953) 100-112 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 7-303 der JCPDS-ICDD-Kartei 1996).

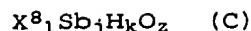
Des weiteren können die Bereiche C aus Kristalliten bestehen, die die Struktur des Kupferantimonats $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ (S. Shimada et al., Chem. Lett. 1983, 1875-1876 oder S. Shimada et al., Thermochim. Acta 133 (1988) 73-77 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 45-54 der JCPDS-ICDD-Kartei) und/oder die Struktur von $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4,5}$ (S. Shimada et al., Thermochim. Acta 56 (1982) 73-82 oder S. Shimada et al., Thermochim. Acta 133 (1988) 73-77 oder Vergleichsdiagramm in Karteikarte 36-1106 der JCPDS-ICDD-Kartei) aufweisen.

Selbstverständlich können die Bereiche C auch aus Kristalliten bestehen, die ein Gemenge aus den vorgenannten Strukturen darstellen.

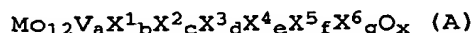
Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) sind in einfacher Weise z.B. dadurch erhältlich, daß man eine Multimetalloxidmasse



als Ausgangsmasse 1 und eine Multimetalloxidmasse



als Ausgangsmasse 2 entweder voneinander getrennt oder miteinander vergesellschaftet in feinteiliger Form Vorbildet und anschließend die Ausgangsmassen 1, 2 mit geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse A



- 10 im gewünschten Mengenverhältnis in innigen Kontakt bringt und ein daraus resultierendes Trockengemisch bei einer Temperatur von 250 bis 500°C calciniert, wobei die Calcination unter Inertgas (z.B. N₂), einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff (z.B. Luft), reduzierend wirkenden Gasen wie Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan),
- 15 Aldehyden (z.B. Acrolein) oder Ammoniak, aber auch unter einem Gemisch aus O₂ und reduzierend wirkenden Gasen (z.B. allen vorgenannten) erfolgen kann, wie es beispielsweise in der DE-A 43 35 973 beschrieben wird. Bei einer Calcination unter reduzierenden Bedingungen ist zu beachten, daß die metallischen
- 20 Konstituenten nicht bis zum Element reduziert werden.

Die Calcinationsdauer erstreckt sich in der Regel über einen Zeitraum von einigen Minuten bis einigen Stunden und nimmt üblicherweise mit zunehmender Calciniertemperatur ab. Wesentlich

25 für die Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse A ist dabei, wie allgemein bekannt, nur, daß es sich entweder bereits um Oxide handelt oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen als Ausgangs-

30 verbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in Betracht.

Geeignete Ausgangsverbindungen des Mo, V, W und Nb sind auch deren Oxoverbindungen (Molybdate, Vanadate, Wolframate und

35 Niobate) bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Dies gilt insbesondere für die entsprechenden Ammoniumverbindungen (Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, Ammoniumwolframat).

Die feinteiligen Ausgangsmassen 1, 2 bestehen erfindungsgemäß mit

40 Vorteil aus Partikeln, deren Größtdurchmesser d (längste durch den Schwerpunkt der Partikel gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche der Partikel befindlicher Punkte) > 0 bis 300 µm, vorzugsweise 0,01 bis 100 µm und besonders bevorzugt 0,05 bis 20 µm beträgt. Selbstverständlich können die Partikeldurch-

45 messer d aber auch 0,01 bis 150 µm oder 75 bis 125 µm betragen.

10

Es ist möglich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Ausgangsmassen 1, 2 eine spezifische Oberfläche O (bestimmt nach DIN 66131 durch Gasadsorption (N_2) gemäß Brunauer-Emmet-Teller (BET)) aufweisen, die $\leq 80 \text{ m}^2/\text{g}$, häufig $\leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ oder $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ und teilweise $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. In der Regel wird $O > 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen.

Prinzipiell können die Ausgangsmassen 1, 2 erfindungsgemäß sowohl amorph und/oder kristallin vorliegend eingesetzt werden.

10

Günstig ist es, wenn die Ausgangsmassen 1, 2 aus Kristalliten von Oxometallaten B (z.B. solchen der allgemeinen Formeln III bis VII) und Kristallaten von Oxometallaten C, wie sie vorstehend beschrieben wurden, bestehen. Wie bereits angeführt, sind solche

15 Oxometallate B z.B. nach den Verfahrensweisen der EP-A 668 104 bzw. der DE-A 19 528 646 erhältlich. Aber auch die Herstellverfahren der DE-A 44 05 514 und der DE-A 44 40 891 sind anwendbar.

20 Prinzipiell können Oxometallate B enthaltende bzw. aus Oxometallaten B bestehende Multimetalloxidmassen B in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes

25 Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 200 bis 1000°C , vorzugsweise 250 bis 900°C bzw. 700 bis 850°C mehrere Stunden unter Inertgas oder bevorzugt an der Luft calciniert, wobei die Calcinationsdauer einige Minuten bis einige Stunden betragen kann. Dabei kann die Calcinationsatmosphäre zusätzlich

30 Wasserdampf enthalten. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse B kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden

35 kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Amminkomplexsalze, Ammoniumsalze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können zusätzlich eingearbeitet werden).

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen B kann in trockener Form oder in nasser

45 Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der

Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Trockenverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt. Anschließend wird die getrocknete Masse wie oben bereits beschrieben calciniert.

Eine bevorzugte Herstellweise von Oxometallaten B ($X^7_1Cu_hH_iO_y$ mit $X = Mo$ u./o. W) besteht darin, eine wäßrige Lösung von Ammoniumheptamolybdat und Ammoniumparawolframat mit einer wäßrigen ammoniakalischen Lösung von Kupfercarbonat (z.B. der Zusammensetzung $Cu(OH)_2CO_3$) zu versetzen, die resultierende Mischung zu trocknen, z. B. sprühtrocknen, und das erhaltene Trockengemisch, gegebenenfalls nach einer anschließenden Verknetung und Verstrangung sowie Trocknung, wie beschrieben zu calcinieren.

In einer anderen Herstellvariante der Multimetalloxidmassen B erfolgt die thermische Behandlung des Gemisches der verwendeten Ausgangsverbindungen in einem Überdruckgefäß (Autoklav) in Gegenwart von überatmosphärischen Druck aufweisendem Wasserdampf bei Temperaturen im Bereich von > 100 bis 600°C. Der Druckbereich erstreckt sich in typischer Weise auf bis zu 500 atm, vorzugsweise auf bis zu 250 atm. Mit besonderem Vorteil erfolgt diese hydrothermale Behandlung im Temperaturbereich von > 100 bis 374,15°C (kritische Temperatur des Wassers), in dem Wasserdampf und flüssiges Wasser unter den sich einstellenden Drucken koexistieren.

Die wie ebenda beschriebenen erhältlichen Multimetalloxidmassen B, die Oxometallate B eines einzelnen Strukturtyps oder eine Mischung von Oxometallaten B verschiedener Strukturtypen enthalten können, oder ausschließlich aus Oxometallaten B eines einzelnen Strukturtyps oder aus einer Mischung von Oxometallaten verschiedener Strukturtypen bestehen, können nun, gegebenenfalls nach Mahlung und/oder Klassierung auf gewünschte Größen, als erfindungsgemäß benötigte Ausgangsmasse 1 eingesetzt werden.

Die Multimetalloxidmassen C können prinzipiell in derselben Weise hergestellt werden wie die Multimetalloxidmassen B. Die Calcination des innigen Trockengemisches erfolgt im Fall der Multimetalloxidmasse C zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 250 bis 1200°C, vorzugsweise von 250 bis 850°C. Die Calcination kann unter

Inertgas, aber auch unter einem Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff wie z.B. Luft oder auch unter reinem Sauerstoff erfolgen. Eine Calcination unter einer reduzierenden Atmosphäre ist ebenfalls möglich. In der Regel nimmt die erforderliche Calcinations-
5 dauer auch hier mit zunehmender Calciniertemperatur ab.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Multimetalloxidmassen C verwendet, die dadurch erhältlich sind, daß man von Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse C, die wenigstens
10 einen Teil, vorzugsweise die Gesamtmenge, des Antimons in der Oxidationsstufe +5 enthalten, ein Trockengemisch herstellt und dieses bei Temperaturen von 200 bis 1200°C, vorzugsweise von 200 bis 850°C und besonders bevorzugt von 300 bis 850°C calciniert. Derartige Multimetalloxidmassen C sind z.B. nach den in der
15 DE-A 24 07 677 ausführlich beschriebenen Herstellweisen erhältlich. Unter diesen ist diejenige Verfahrensweise bevorzugt, bei der man Antimontrioxid oder Sb_2O_3 in wäßrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid in einer Menge, die unterhalb der stöchiometrischen liegt oder ihr gleich ist oder diese übersteigt, bei
20 Temperaturen zwischen 40 und 100°C zu Antimon(V)oxidhydroxid oxidiert, bereits vor dieser Oxidation, während dieser Oxidation und/oder nach dieser Oxidation wäßrige Lösungen und/oder Suspensionen von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse C zusetzt, anschließend
25 das resultierende wäßrige Gemisch trocknet (vorzugsweise sprühtrocknet, Eingangstemperatur: 250 bis 600°C, Ausgangstemperatur: 80 bis 130°C) und danach das innige Trockengemisch wie beschrieben calciniert.

30 Bei dem wie eben beschriebenen Verfahren kann man z.B. wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen mit einem H_2O_2 -Gehalt von 5 bis 33 Gew.-% verwenden. Eine nachträgliche Zugabe von geeigneten Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten des Oxometallats C ist vor allem dann zu empfehlen, wenn diese das
35 Wasserstoffperoxid katalytisch zu zersetzen vermögen. Selbstverständlich könnte man aber auch das Antimon(V)oxidhydroxid aus dem wäßrigen Medium isolieren und z.B. mit geeigneten feinteiligen Ausgangsverbindungen der übrigen elementaren Konstituenten des Oxometallats C sowie gegebenenfalls weiteren Sb-Ausgangsverbin-
40 dungen innig vermischen und anschließend dieses innige Gemisch wie beschrieben calcinieren.

Wesentlich ist, daß es sich bei den Elementquellen der Oxometallate C entweder bereits um Oxide handelt, oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, gegebenenfalls in Anwesenheit von
45 Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen daher als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate,

Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können zusätzlich eingearbeitet werden).

Generell kann auch zur Herstellung von Oxometallaten C das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Nach Abschluß des Mischvorgangs wird die fluide Masse getrocknet und nach Trocknung calciniert. Vorzugsweise erfolgt auch hier die Trocknung durch Sprühtrocknung. Nach erfolgter Calcinierung können die Oxometallate C nochmals zerkleinert (z.B. durch Naß- oder Trockenmahlen, z.B. in der Kugelmühle oder durch Strahlmahlen) und aus dem dabei erhältlichen, in der Regel aus im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestehenden, Pulver die Kornklasse mit einem im für das erfindungsgemäße Multimetalloxid (I) gewünschten Größtdurchmesserbereich liegenden Korngrößtdurchmesser durch in an sich bekannter Weise durchzuführendes Klassieren (z.B. Naß- oder Trockensiebung) abgetrennt werden. Eine bevorzugte Herstellungsweise von Oxometallaten C der allgemeinen Formel $(\text{Cu}, \text{Zn})_1\text{Sb}_n\text{H}_1\text{O}_y$ besteht darin, Antimontrioxid und/oder Sb_2O_4 in wäßrigem Medium mittels Wasserstoffperoxid zunächst in eine, vorzugsweise feinteilige, Sb(V)-Verbindung, z.B. Sb(V)-Oxidhydroxidhydrat, überzuführen, die dabei resultierende wäßrige Suspension mit einer ammoniakalischen wäßrigen Lösung von Zn- und/oder Cu-Carbonat (das z.B. die Zusammensetzung $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ aufweisen kann) zu versetzen, die resultierende wäßrige Mischung zu trocknen, z.B. wie beschrieben sprühtrocknen, und das erhaltene Pulver, gegebenenfalls falls nach anschließendem Verkneten mit Wasser und darauffolgendem Versträngen und Trocknen, wie beschrieben zu calcinieren. Unter günstigen Umständen können die Oxometallate B und die Oxometallate C in miteinander vergesellschafteter Form hergestellt werden. In diesen Fällen wird ein Gemisch aus Kristalliten der Oxometallate B und aus Kristalliten der Oxometallate C erhalten, das unmittelbar als Ausgangsmasse 1 + 2 eingesetzt werden kann.

Das innige Inkontaktbringen der Bestandteile der Ausgangsmassen 1, 2 mit den Quellen der Multimetalloxidmasse A (Ausgangsmasse 3) kann sowohl trocken als auch naß erfolgen. Im letzteren Fall muß lediglich darauf geachtet werden, daß die vorgebildeten Kristallite B und Kristallite C nicht in Lösung gehen. In wäßrigem Me-

dium ist letzteres bei pH-Werten, die nicht zu stark von 7 abweichen und bei nicht zu hohen Temperaturen, üblicherweise gewährleistet. Erfolgt das innige Inkontaktbringen naß, wird anschließend normalerweise zu einer Trockenmasse getrocknet (vorzugsweise durch Sprühtrocknen). Eine solche Trockenmasse fällt im Rahmen eines trockenen Mischens automatisch an. Natürlich kann das innige Inkontaktbringen der Bestandteile der Ausgangsmassen 1, 2 mit den Quellen der Multimetalloxidmasse A (Ausgangsmasse 3) auch so erfolgen, daß zunächst die Oxometallate B und dann die Oxometallate C, oder umgekehrt, in Kontakt gebracht werden. Selbstverständlich können die Multimetalloxidmassen B und C aber auch bereits als vorgemischte Ausgangsmasse 1 + 2 in innigen Kontakt mit den Bestandteilen der Ausgangsmasse 3 gebracht werden.

Als mögliche Mischungsvarianten kommen z.B. in Betracht:

- a) eine trockene, feinteilige, vorgebildete Ausgangsmasse 1 + 2 mit trockenen, feinteiligen Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetalloxids A im gewünschten Mengenverhältnis in einem Mischer, Knetter oder in einer Mühle mischen;
- b) ein feinteiliges Multimetalloxid A vorbilden durch inniges Mischen geeigneter Ausgangsverbindungen seiner elementaren Konstituenten (trocken oder naß) und anschließendes Calcिनieren der daraus resultierenden innigen Trockenmischung bei Temperaturen von 250 bis 500°C; das vorgebildete Multimetalloxid A feinteilig gestalten und mit den feinteiligen Ausgangsmassen 1, 2 im gewünschten Mengenverhältnis wie in a) mischen; bei dieser Mischungsvariante ist ein abschließendes Calcिनieren der resultierenden Mischung nicht essentiell;
- c) in eine wäßrige Lösung und/oder Suspension von Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetalloxids A die erforderlichen Mengen vorgebildeter Ausgangsmassen 1, 2 einrühren und anschließend sprühtrocknen; selbstverständlich kann anstelle der Ausgangsverbindungen der elementaren Konstituenten des gewünschten Multimetalloxids A auch ein bereits gemäß b) vorgebildetes Multimetalloxid A selbst eingesetzt werden. Ferner können in das wäßrige Gemisch zusätzlich zu den Ausgangsmassen 1, 2 und der Ausgangsmasse 3 Verbindungen wie NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH oder $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, die spätestens beim späteren Calcिनieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, zusätzlich eingearbeitet werden.

15

Zur Herstellung einer als Ausgangsmasse 3 geforderten wäßrigen Lösung bedarf es ausgehend von den oben genannten Quellen der elementaren Konstituenten in der Regel der Anwendung erhöhter Temperaturen. In der Regel werden Temperaturen $\geq 60^\circ\text{C}$, meist $\geq 70^\circ\text{C}$, im Normalfall jedoch $\leq 100^\circ\text{C}$ angewendet. Letzteres und das Nachfolgende gilt insbesondere dann, wenn als Mo-Elementquelle das Ammoniumheptamolybdattetrahydrat $[\text{AHM} = (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ und/oder als Vanadinquelle Ammoniummetavanadat $[\text{AMV} = \text{NH}_4\text{VO}_3]$ verwendet wird. Als besonderes schwierig gestalten sich die Verhältnisse dann, wenn das Element W Bestandteil der wäßrigen Ausgangsmasse 3 ist und Ammoniumparawolframheptahydrat $[\text{APW} = (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]$ neben wenigstens einer der beiden vorgenannten Elementquellen als Ausgangsverbindung der relevanten wäßrigen Lösung eingesetzt wird.

15

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bei erhöhten Temperaturen als Ausgangsmasse 3 hergestellte wäßrige Lösungen beim und nach dem anschließenden Abkühlen unter die Lösetemperatur, selbst bei Gehalten des Elementes Mo von ≥ 10 Gew.-% und Abkühltemperaturen von bis zu 20°C oder darunter (meist nicht $< 0^\circ\text{C}$), bezogen auf die wäßrige Lösung, im Normalfall stabil sind. D.h., beim oder nach dem Abkühlen der wäßrigen Lösung fällt kein Feststoff aus. Vorgenannte Aussage gilt in der Regel auch noch bei entsprechend bezogenen Mo-Gehalten von bis zu 20 Gew.-%.

25

Üblicherweise beträgt der Mo-Gehalt von solchen auf Temperaturen von bis zu 20°C oder darunter (meist nicht unter 0°C) abgekühlten, als Ausgangsmasse 3 geeigneten, wäßrigen Lösungen, auf die Lösung bezogen, nicht mehr als 35 Gew.-%.

30

Vorstehender Befund wird darauf zurückgeführt, daß beim Lösen bei erhöhter Temperatur offensichtlich Verbindungen der relevanten Elemente entstehen, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß auch der aus einer solchen wäßrigen Lösung durch Trocknung erhältliche Rückstand (z.B. Sprühtrocknung) eine in entsprechender Weise erhöhte (auch bei den entsprechenden tiefen Temperaturen) Löslichkeit in Wasser aufweist.

40

Zweckmäßigerweise wird daher wie folgt vorgegangen. Bei einer Temperatur $T_L \geq 60^\circ\text{C}$ (z.B. bei bis zu 65°C , oder bei bis zu 75°C , oder bei bis zu 85°C , oder bei bis zu 95°C oder bei $\leq 100^\circ\text{C}$) wird eine als Ausgangsmasse 3 geeignete wäßrige Lösung erzeugt. In diese wäßrige Lösung werden dann nach Abkühlung auf eine Temperatur $T_E < T_L$ die feinteiligen festen Ausgangsmassen 1, 2 eingearbeitet. Häufig wird $T_L > 70^\circ\text{C}$ und $T_E \leq 70^\circ\text{C}$ betragen. Bei Inkauf-

45

nahme von etwas geringeren Lösegeschwindigkeiten und geringeren Feststoffgehalten ist aber auch $T_L \leq 60^\circ\text{C}$ möglich.

Die Einarbeitung der vorpräparierten festen Ausgangsmassen 1, 2 in die wäßrige Ausgangsmasse 3 erfolgt üblicherweise durch Zugabe der Ausgangsmassen 1, 2 in die, wie bereits ausgeführt, abgekühlte wäßrige Ausgangsmasse 3 und anschließendes mechanisches Vermischen, z.B. unter Verwendung von Rühr- oder Dispergierhilfsmitteln, über einen Zeitraum von wenigen Minuten bzw. Stunden bis mehreren Tagen, bevorzugt in einem Zeitraum von mehreren Stunden. Wie bereits ausgeführt, ist es erfindungsgemäß besonders günstig, wenn die Einarbeitung der festen Ausgangsmassen 1, 2 in die wäßrige Ausgangsmasse 3 bei Temperaturen $\leq 70^\circ\text{C}$, bevorzugt bei Temperaturen $\leq 60^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt bei Temperaturen $\leq 40^\circ\text{C}$ erfolgt. In der Regel wird die Einarbeitungstemperatur $\geq 0^\circ\text{C}$ betragen.

Weiterhin ist es günstig, wenn die Einarbeitung der festen Ausgangsmassen 1, 2 in eine wäßrige Ausgangsmasse 3 hinein erfolgt, deren pH-Wert bei 25°C 4 bis 7, bevorzugt 5 bis 6,5 beträgt. Letzteres kann z.B. dadurch erreicht werden, daß man der wäßrigen Ausgangsmasse 3 ein oder mehrere pH-Puffersysteme zusetzt. Als solche eignet sich beispielsweise ein Zusatz von Ammoniak und Essigsäure und/oder Ameisensäure oder ein Zusatz von Ammoniumacetat und/oder Ammoniumformiat. Selbstverständlich kann bezüglich des vorgenannten Verwendungszwecks auch Ammoniumcarbonat mit verwendet werden.

Die Trocknung der bei Einarbeitung der Ausgangsmassen 1, 2 in die wäßrige Ausgangsmasse 3 erhaltenen wäßrigen Mischung erfolgt üblicherweise durch Sprühtrocknung. Dabei werden zweckmäßigerweise Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C eingestellt. Es kann sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom sprühgetrocknet werden.

Natürlich können auch alle zwischen a), b) und/oder c) liegenden Mischungsvarianten angewendet werden. Das resultierende innige Trockengemisch kann anschließend wie beschrieben calciniert und danach zur gewünschten Katalysatorgeometrie geformt werden oder umgekehrt. Prinzipiell kann das calcinierte (oder bei Anwendung von Mischungsvariante b) gegebenenfalls uncalcinierte) Trockengemisch aber auch als Pulverkatalysator eingesetzt werden.

Eigene Untersuchungen haben ergeben, daß beim Calcinieren des die Ausgangsmassen 1, 2 und die Ausgangsmasse 3 umfassenden Trockengemisches der Strukturtyp der in den Ausgangsmassen 1, 2 enthaltenen Kristallite im wesentlichen erhalten bleibt, oder sich al-

lenfalls in andere Strukturtypen umwandelt. Ein Verschmelzen (Ineinanderlösen) der Bestandteile der Ausgangsmassen 1, 2 untereinander oder mit jenen der Ausgangsmasse 3 findet jedoch im wesentlichen nicht statt.

5

Dies eröffnet, wie bereits oben angedeutet, die Möglichkeit, nach Mahlen der vorgebildeten Ausgangsmassen 1, 2 die Kornklasse mit einem im für die Multimetalloxidmasse (I) gewünschten Größtdurchmesserbereich liegenden Korngrößtdurchmesser (in der Regel > 0
10 bis 300 µm, vorzugsweise 0,01 bis 100 µm und besonders bevorzugt 0,05 bis 20 µm) durch in an sich bekannter Weise durchzuführendes Klassieren (z.B. Naß- oder Trockensiebung) abzutrennen und so zur Herstellung der gewünschten Multimetalloxidmasse maßgeschneidert einzusetzen.

15

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure erfolgt die Formgebung zur gewünschten Katalysatorgeometrie vorzugsweise durch Aufbringen auf vorge-
20 formte inerte Katalysatorträger, wobei das Aufbringen vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Dabei können die üblichen Trägermaterialien wie poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silicate wie Magnesium- oder Aluminiumsilicat
25 verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Unter diesen sind wiederum Kugeln besonders vorteilhaft. Von besonderem Vorteil ist die Verwendung
30 von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Die Schichtdicke der Aktivmasse wird zweckmäßigerweise als im Bereich 50 bis 500 µm, bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt. Es sei an dieser Stelle darauf hin-
35 gewiesen, daß bei der Herstellung solcher Schalenkatalysatoren zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse in der Regel befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet wird.

40 Die Beschichtung der Trägerkörper wird zur Herstellung der Schalenkatalysatoren in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie er z.B. aus der DE-A 29 096 71 oder aus der EP-A 293 859 vorbekannt ist. In der Regel wird die relevante Masse vor der Trägerbeschichtung calciniert.

45

In geeigneter Weise kann das Beschichtungs- und Calcinierungsverfahren gemäß der EP-A 293 859 in an sich bekannter Weise so angewendet werden, daß die resultierenden Multimetalloxidaktivmassen (I) eine spezifische Oberfläche von 0,50 bis 150 m²/g, ein spezifisches Porenvolumen von 0,10 bis 0,90 cm³/g und eine solche Porendurchmesser-Verteilung aufweisen, daß auf die Durchmesserbereiche 0,1 bis < 1 µm, 1,0 bis < 10 µm und 10 µm bis 100 µm jeweils wenigstens 10 % des Porenvolumens entfallen. Auch können die in der EP-A 293 859 als bevorzugt genannten Porendurchmesser-Verteilungen eingestellt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) auch als Vollkatalysatoren betrieben werden. Diesbezüglich wird das die Ausgangsmassen 1, 2 und 3 umfassende innige Trockengemisch vorzugsweise unmittelbar zur gewünschten Katalysatorgeometrie verdichtet (z.B. mittels Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen), wobei gegebenenfalls an sich übliche Hilfsmittel, z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können, und calciniert. Generell kann auch hier vor der Formgebung calciniert werden. Bevorzugte Vollkatalysatorgeometrie sind Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm bzw. 3 bis 8 mm und einer Wandstärke von 1 bis 3 mm.

Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) eignen sich insbesondere als Katalysatoren mit erhöhter Aktivität und Selektivität (bei vorgegebenem Umsatz) für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Normalerweise wird bei dem Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch die katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt. Üblicherweise wird die gasphasenkatalytische Oxidation des Acroleins in Rohrbündelreaktoren als heterogene Festbettoxidation ausgeführt. Als Oxidationsmittel wird in an sich bekannter Weise Sauerstoff, zweckmäßigerweise mit inerten Gasen verdünnt (z.B. in Form von Luft), eingesetzt. Geeignete Verdünnungsgase sind z.B. N₂, CO₂, Kohlenwasserstoff, rückgeführte Reaktionsabgase und/oder Wasserdampf. In der Regel wird bei der Acroleinoxidation ein Acrolein:Sauerstoff:Wasserdampf:Inertgas-Volumenverhältnis von 1:(1 bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5 bis 10):(7 bis 18) eingestellt. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 1 bis 3 bar und die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 3500 Nl/l/h. Typische Vielrohr-Festbettreaktoren sind z.B. in den Schriften DE-A 28 30 765, DE-A 22 01 528 oder US-A 3 147 084 beschrieben. Die Reaktionstemperatur wird üblicherweise so gewählt, daß der

Acroleinumsatz bei einfachem Durchgang oberhalb von 90 %, vorzugsweise oberhalb von 98 %, liegt. Im Normalfall sind diesbezüglich Reaktionstemperaturen von 230 bis 330°C erforderlich.

5 Neben der gasphasenkatalytischen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure vermögen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte aber auch die gasphasenkatalytische Oxidation anderer organischer Verbindungen wie insbesondere anderer, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisender, Alkane, Alkanole, Alkanale, Alkene und Alk-
 10 nole (z.B. Propylen, Methacrolein, tert.-Butanol, Methylether des tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan oder iso-Butyraldehyd) zu olefinisch ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren, sowie den entsprechenden Nitrilen (Ammoxidation, vor allem von Propen zu Acrylnitril und von iso-Buten bzw. tert.-Butanol zu Methacryl-
 15 nitril) zu katalysieren. Beispielhaft genannt sei die Herstellung von Acrolein, Methacrolein und Methacrylsäure. Sie eignen sich aber auch zur oxidativen Dehydrierung olefinischer Verbindungen.

Umsatz, Selektivität und Verweilzeit sind in dieser Schrift,
 20 falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz U an Acrolein (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \times 100;$$

25

$$\text{Selektivität S der Acrylsäurebildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl Acrolein insgesamt umgesetzt}} \times 100;$$

30

$$\text{Verweilzeit (sec)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Synthesegasmenge (Nl/h)}} \times 3600.$$

35

40

45

Beispiele

- a) Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen M und Multimetalloxidmassen MV zum Vergleich und aus diesen Multimetalloxidmassen hergestellte Schalenkatalysatoren

Beispiel 1

Herstellung der Ausgangsmasse 1:

- 10 In 5000 g Wasser wurden unter Rühren bei 95°C nacheinander 219,9 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3) und 325,6 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst (Lösung a). Zu 3000 g Wasser wurden bei 25°C 445,0 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung gegeben und anschließend 497,2 g Kupferacetathydrat (40,0 Gew.-% CuO) darin gelöst, wobei eine tiefblaue Lösung entstand (Lösung b). Anschließend wurde die Lösung b in die 95°C aufweisende Lösung a eingerührt, wobei die Temperatur der Gesamtmischung nicht unter 80°C sank. Die resultierende wäßrige Suspension c wurde 1 h lang bei 80°C nachgerührt und danach sprühtrocknet (Eingangstemperatur: 330°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Das anfallende hellgrüne Sprühpulver wurde in einem Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart, mit Wasser verknetet (200 g Wasser auf 1 kg Sprühpulver) und auf einer Strangpresse der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart, mit 50 bar zu 6 mm dicken Strängen (ca. 1 cm lang) verformt. Diese Stränge wurden 16 h lang bei 110°C in Luft getrocknet. Anschließend erfolgte die Calcination der Stränge unter Luft. Dazu wurde das Calciniertgut (150 g) in einen luftdurchströmten (50 NL/h Luft) 200°C heißen Muffelofen (Innenvolumen: 3,0 l) gegeben, innerhalb von 1 h auf 300°C aufgeheizt, für 30 min bei dieser Temperatur belassen, innerhalb von 2 h auf 750°C aufgeheizt und für 1 h bei dieser Temperatur belassen. Das resultierende Produkt wies eine rotbraune Farbe und nach Mahlen in einer Zentrifugalmühle der Fa. Retsch, DE, eine spezifische BET-Oberfläche nach DIN 66131 von $0,6 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie die Zusammensetzung $\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_y$ auf. Unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung (Siemens-Diffraktometer D-5000, 40 kV, 30 mA, mit automatischer Divergenz-Streustrahl- und Zählrohrblende sowie Peltier-Detektor) zeigte das erhaltene kristalline Pulver der Zusammensetzung $\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_y$ ($y \leq 4$) ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit einer Superposition des Wolframit-Fingerabdrucks und des HT-Kupfermolybdat-Fingerabdrucks, d.h., es besaß einen zweiphasigen Aufbau. Gemäß den Linienintensitätsverhältnissen lagen die beiden Strukturtypen etwa im molaren Häufigkeitsverhältnis 90 (Wolframit-Struktur):10 (HT-Kupfermolybdat-Struktur) vor.

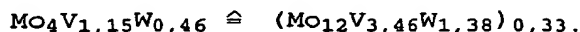
21

Herstellung der Ausgangsmasse 2:

Unter Rühren wurden 946,0 g Sb_2O_3 mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% in 4000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur
 5 (25°C) wurden 822,4 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung hinzugegeben. Dann wurde die wäßrige Suspension unter weiterem Rühren innerhalb 1 h auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine
 10 Lösung von 595,6 g Kupferacetathydrat (32,0 Gew.-% Cu) in 4000 g Wasser zugegeben, wobei sich die Temperatur der Suspension auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden dann 407,9 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Danach wurde die wäßrige Suspension 2 h lang bei 80°C nachgerührt und auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Schließlich wurde die wäßrige Suspension
 15 sprühgetrocknet (Eingangstempertaur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Ein Teil des resultierenden Sprühpulvers (150 g) wurde in einem Drehrohrföfen (1,5 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 50 Nl/h Luft stufenweise innerhalb von 1 h auf 150°C, danach innerhalb von 4 h auf 200°C und dann innerhalb von 2 h auf 300°C aufgeheizt und bei letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde das Pulver innerhalb von 2 h auf 800°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 2 h lang gehalten. Das resultierende Pulver wies eine spezifische BET-Oberfläche von 0,6 m^2/g und die
 25 Zusammensetzung $\text{CuSb}_{2,15}\text{O}_z$ ($z \leq 0,6375$) auf. Das Pulver-Röntgen-diagramm des erhaltenen Pulvers zeigte im wesentlichen die Beugungsreflexe von CuSb_2O_6 (Vergleichsspektrum 17-0284 der JCPDS-ICDD-Kartei).

30 Herstellung der Ausgangsmasse 3:

In 5170 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 703,6 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 135,72 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 120,3 g Ammoniumparawolframat-
 35 heptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



40

Herstellung der Multimetalloxidmasse M1 und des Schalenkatalysators SM1:

Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene wäßrige Lösung
 45 (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und dann nacheinander 116,9 g 100 gew.-%ige Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden 82,3 g

in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,31 (Ausgangsmasse 1) zu 0,33 (Ausgangsmasse 3) betrug. Anschließend wurden von der

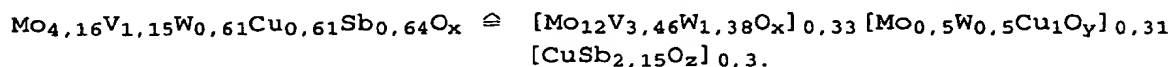
5 Ausgangsmasse 2 129,7 g in die die Ausgangsmassen 1 und 3 enthaltende wäßrige Suspension gegeben, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,30 (Ausgangsmasse 2) zu 0,33 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschlie-

10 ßend das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Kneter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut

15 wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umluftofen getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde in einem luftdurchströmten (10 Nl/h) zylindrischen Drehrohr (Innendurchmesser 12,5 cm, beheizte Länge 51 cm) calciniert. In die beheizte Zone des Drehrohres wurden 700 g Calciniertgut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde

20 die Knetmasse zunächst in 30 min auf 210°C aufgeheizt, dann wurde die Temperatur innerhalb von 2,5 h auf 310°C erhöht und danach innerhalb von 2,5 h auf 395°C aufgeheizt und diese Temperatur während 3 h gehalten. Die resultierende katalytisch aktive Multimetalloxidmasse M1 wies folgende Bruttostöchiometrie auf:

25



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetalloxidmasse M1

30 enthielt die Superposition von HT-Kupfermolybdat-Strukturtyp, Wolframit-Strukturtyp und CuSb_2O_6 -Strukturtyp. Nach dem Mahlen der calcinierten Masse M1 wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenrauhe Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivmasse je 400 g

35 Steatitkugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346) beschichtet. Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM1 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

40

45

Beispiel 2

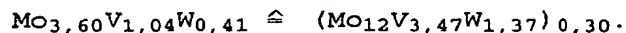
Herstellung der Ausgangsmasse 1: Wie in Beispiel 1.

5 Herstellung der Ausgangsmasse 2:

Unter Rühren wurden 946,0 g Sb_2O_3 mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% in 4 l Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur (25°C) wurden 822,4 g ein 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung hinzugege-
 10 ben. Dann wurde die Suspension unter weiterem Rühren innerhalb 1 h auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine Lösung von 595,6 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einem Cu-Gehalt von 32,0 Gew.-% in 4 l Wasser
 15 zugegeben, wobei sich die Temperatur des wäßrigen Gesamtgemischs auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden anschließend 407,9 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Danach wurde die wäßrige Suspension 2 h lang bei 80°C nachgerührt und dann auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Schließlich wurde
 20 die wäßrige Suspension sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Das resultierende Sprühpulver wurde in einem Drehrohrofen (1,5 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 50 NL/h Luft stufenweise zunächst innerhalb 1 h auf 150°C, danach innerhalb von 4 h auf 200°C und schließlich innerhalb von 2 h auf
 25 300°C aufgeheizt und bei letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde das erhaltene Pulver innerhalb von 1,5 h auf 400°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 h lang getempert. Das erhaltene Pulver wies eine spezifische BET-Oberfläche von 48,5 m^2/g und die Zusammensetzung $\text{CuSb}_{2,15}\text{O}_2$ auf. Das Pulver-Rönt-
 30 gendiagramm des erhaltenen Pulvers zeigte die Beugungsreflexe des Minerals Partzite und entsprach damit dem Vergleichsspektrum 7-0303 der JCPDS-ICDD-Kartei.

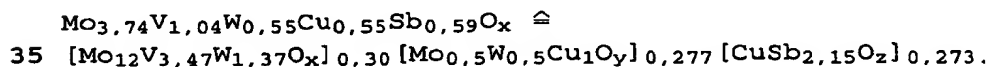
Herstellung der Ausgangsmasse 3:

35 In 4660 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 633,8 g Ammoniumheptamolibdattetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 122,25 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 107,0 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangs-
 40 masse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



Herstellung der Multimetalloxidmasse M2 und des Schalenkatalysators SM2:

Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und nacheinander 105,3 g 100 gew.-%ige Essigsäure und 119,2 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden dann 74,1 g in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vor-
 10 genannten stöchiometrischen Einheiten 0,277 (Ausgangsmasse 1) zu 0,30 (Ausgangsmasse 3) betrug. Anschließend wurden von der Ausgangsmasse 2 116,86 g in die wäßrige Suspension, die die Ausgangsmassen 1 und 3 enthielt, gegeben, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,273
 15 (Ausgangsmasse 2) zu 0,30 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure
 20 (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umluftofen getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde anschließend in einem Luft/Stickstoffgemisch (40 Nl/h Luft und 500 Nl/h Stickstoff) im Drehrohr (Innendurchmesser 2,5 cm, beheizte Länge 51 cm) calciniert. In die be-
 25 heizte Länge des Drehrohres wurden 700 g Calciniertgut eingebracht. Im Rahmen der Calciniierung wurde die Knetmasse zunächst innerhalb von 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde dann während 4 h gehalten, anschließend wurde innerhalb von
 30 10 min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur 1 h aufrechterhalten. Die resultierende Multimetalloxidmasse M2 wies folgende Bruttostöchiometrie auf:



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Aktivmasse enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyp, des Wolframit-Strukturtyp und des CuSb_2O_6 -Strukturtyp. Nach dem Mahlen der
 40 calcinierten Aktivmasse wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivpulver je 400 g Steatitkugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346). Anschließend wurde
 45 der erhaltene Schalenkatalysator SM2 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

Beispiel 3

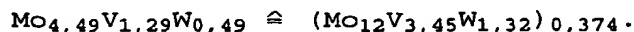
Vergesellschaftete Herstellung von Ausgangsmasse 1 und Ausgangsmasse 2

- 5 Unter Rühren wurden 366,2 g Sb_2O_3 (Sb-Gehalt: 83,0 Gew.-%) in 4000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur (25°C) wurden 421,6 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung hinzugegeben. Dann wurde die Suspension unter weiterem Rühren innerhalb 1 h auf
- 10 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine Lösung von 496,3 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (32,3 Gew.-% Cu) in 4000 g Wasser zugegeben, wobei sich die Temperatur des wäßrigen Gesamtgemisches auf 60°C erniedrigte. Bei
- 15 dieser Temperatur wurden anschließend 340,0 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Danach wurde die wäßrige Suspension 2 h lang bei 80°C nachgerührt. Dann wurden 110,3 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (81,5 Gew.-% MoO_3) und 161,8 g $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (89,5 Gew.-% WO_3) zugegeben. Die resultierende wäßrige Suspension
- 20 wurde weitere 20 h bei 80°C gerührt und anschließend sprühtrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Ein Teil des erhaltenen Sprühpulvers (ca. 200 g) wurde in einem Drehrohrofen (1 l Innenvolumen) unter Durchleiten von 20 Nl/h Luft stufenweise zunächst innerhalb von 1 h auf 150°C, danach innerhalb
- 25 innerhalb von 4 h auf 200°C und dann innerhalb von 2 h auf 300°C aufgeheizt und bei letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 2 h auf 850°C aufgeheizt und diese Temperatur 2 h lang gehalten. Das resultierende Pulver wies eine spezifische BET-Oberfläche von 0,6 m²/g und die Zusammensetzung
- 30 $\text{CuMo}_{0,25}\text{W}_{0,25}\text{Sb}_1\text{O}_x$ ($x \leq 5$) auf. Das Pulver-Röntgendiagramm des erhaltenen Pulvers zeigte die Beugungsreflexe von CuSb_2O_6 (Vergleichsspektrum 17-0284 der JCPDS-ICDD-Kartei) und die Beugungsreflexe von CuWO_4 (Vergleichsspektrum 21-0307 der JCPDS-ICDD-Kartei).

35

Herstellung der Ausgangsmasse 3:

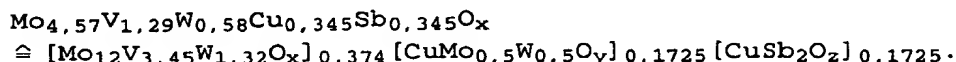
- In 5800 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 790,4 g Ammoniumheptamolibdattetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 152,3 g Ammoniummeta-
- 40 vanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 128,4 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



45

Herstellung der Multimetalloxidmasse M3 und des Schalenkatalysators SM3:

- Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und 150,0 g Ammoniumacetat zugegeben. Von der Ausgangsmasse (1 + 2) wurden 115,8 g in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende, wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,345 (Ausgangsmasse (1+2)) zu 0,374 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Knetter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde in einem von einem Luft/Stickstoffgemisch (15 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff) durchströmten Drehrohr (6,3 l Innenvolumen) calciniert. In das Drehrohr wurden 700 g Calciniertgut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst in 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde während 4 h gehalten, anschließend innerhalb von 20 min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h gehalten. Das resultierende katalytisch aktive Material wies folgende Brutto-stöchiometrie auf:



- Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetalloxidmasse enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyps, des Cu-Antimonats und des Wolframit-Strukturtyps. Nach dem Mahlen der calcinierten Multimetalloxidmasse wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenrauhe Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivpulver je 400 g Steatit-Kugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346). Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM3 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

Beispiel 4

Vergesellschaftete Herstellung von Ausgangsmasse 1 und Ausgangsmasse 2

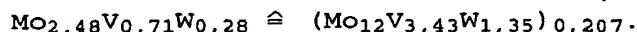
5

Die Herstellung der Ausgangsmasse (1 + 2) erfolgte wie in Beispiel 3.

Herstellung der Ausgangsmasse 3:

10

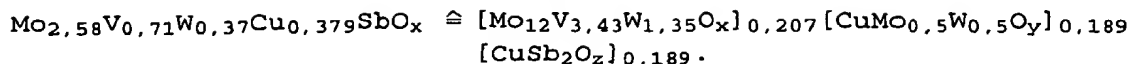
In 3210 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 435,6 g Ammoniumheptamolybdat-tetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 83,6 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 73,1 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Der wäßrigen Lösung (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



Herstellung der Multimetalloxidmasse M4 und des Schalenkatalysators SM4:

Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und dann 108,4 g Ammoniumacetat zugegeben. Von der Ausgangsmasse (1 + 2) wurden 127,2 g in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,379 (Ausgangsmasse (1+2)) zu 0,207 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend wurde das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Kneter LUK 2,5 der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. 700 g eines so hergestellten und getrockneten Knetgutes wurden zerkleinert und in einem von einem Luft/Stickstoffgemisch (15 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff) durchströmten Drehrohr (6,3 l Innenvolumen) calciniert. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst in 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde dann während 4 h gehalten, anschließend innerhalb von 20 min auf 400°C erhöht und diese Temperatur während 1 h gehalten. Die resultierende katalytisch aktive Multimetalloxidmasse M4 wies folgende Bruttostöchiometrie auf:

45



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetalloxidmasse M4
 5 enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyps,
 des Cu-Antimonats und des Wolframt-Strukturtyps. Nach dem Mahlen
 der calcinierten Multimetalloxidmasse M4 wurden mit dieser in
 einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln
 eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktiv-
 10 pulver je 400 g Steatit-Kugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Was-
 ser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346).
 Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM4 mit 110°C
 heißer Luft getrocknet.

15 Beispiel 5

Herstellung der Ausgangsmasse 1:

Die Herstellung der Ausgangsmasse 1 wie in Beispiel 1.

20

Herstellung der Ausgangsmasse 2:

Unter Rühren wurden 946,05 g Sb_2O_3 (Sb-Gehalt: von 83,0 Gew.-%) in
 4000 g Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 822,4 g
 25 einer 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung hinzugegeben. Die
 resultierende wäßrige Suspension wurde unter weiterem Rühren in-
 nerhalb 1 h auf 100°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 5 h
 lang unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde in die 100°C
 heiße wäßrige Suspension innerhalb von 30 min eine Lösung von
 30 748,8 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ni-Gehalt: 23,6 Gew.-%) in 4000 g Wasser
 zugegeben, wobei sich die Temperatur der resultierenden wäßrigen
 Gesamtmischung auf 60°C erniedrigte. Bei dieser Temperatur wurden
 anschließend 407,9 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung
 zugegeben. Danach wurde die Suspension 2 h lang bei 80°C nach-
 35 gerührt und dann auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Die
 resultierende wäßrige Suspension wurde daraufhin sprühgetrocknet
 (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). 150 g des
 erhaltenen Sprühpulvers wurden in einem Drehrohrofen (1 l Innen-
 volumen) unter Durchleiten von Luft (20 Nl/h) stufenweise zu-
 40 nächst innerhalb von 1 h auf 150°C, danach innerhalb von 4 h auf
 200°C und dann innerhalb von 2 h auf 300°C aufgeheizt und bei
 letzterer Temperatur 1 h lang gehalten. Anschließend wurde inner-
 halb von 2 h auf 800°C aufgeheizt und diese Temperatur 2 h lang
 gehalten. Das resultierende Pulver hatte eine spezifische BET-
 45 Oberfläche von 0,9 m²/g und wies die Zusammensetzung $\text{NiSb}_{2,15}\text{O}_x$ (x
 $\leq 0,6375$) auf. Das Pulver-Röntgendiagramm des erhaltenen Pulvers

zeigte im wesentlichen die Beugungsreflexe von NiSb_2O_6 (Vergleichsspektrum 38-1083 der JCPDS-ICDD-Kartei).

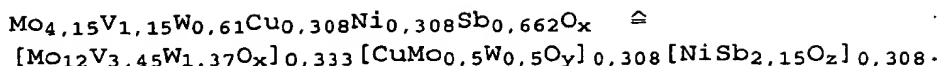
Herstellung der Ausgangsmasse 3:

- 5 In 5190 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 704,1 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 118,77 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Der wäßrigen Lösung
- 10 (Ausgangsmasse 3) lag somit nachfolgende Elementstöchiometrie zugrunde:



- 15 Herstellung der Multimetalloxidmasse M5 und des Schalenkatalysators SM5:

- Die vorstehend erhaltene klare, orangefarbene Lösung (Ausgangsmasse 3) wurde auf 25°C abgekühlt und nacheinander 116,9 g
- 20 100 %ige Essigsäure und 132,3 g 25 %ige Ammoniaklösung zugegeben. Von der Ausgangsmasse 1 wurden 82,3 g in die auf 25°C abgekühlte, die Ausgangsmasse 3 enthaltende wäßrige Lösung eingerührt, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,308 (Ausgangsmasse 1) zu 0,333 (Ausgangsmasse 3) betrug.
- 25 Anschließend wurden von der Ausgangsmasse 2 130,0 g in die wäßrige Suspension, die die Ausgangsmassen 1 und 3 enthielt, gegeben, so daß das molare Verhältnis der vorgenannten stöchiometrischen Einheiten 0,308 (Ausgangsmasse 2) zu 0,333 (Ausgangsmasse 3) betrug. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei
- 30 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend wurde das wäßrige Gemisch sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver mit einem Gemisch aus 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Essigsäure (0,35 kg Flüssigkeit/kg Sprühpulver) verknetet (Kneter LUK 2,5 der Fa. Werner &
- 35 Pfeleiderer, Stuttgart). Das erhaltene Knetgut wurde 16 h lang bei 110°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Das zerkleinerte Knetgut wurde in einem von einem Luft/Stickstoffgemisch (15 Nl/h Luft und 200 Nl/h Stickstoff) durchströmten Drehrohr (6,3 l Innenvolumen) calciniert. In das Drehrohr wurden 700 g Calciniert-
- 40 gut eingebracht. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst in 60 min auf 325°C aufgeheizt, diese Temperatur wurde während 4 h gehalten, anschließend innerhalb von 20 min auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h gehalten. Die resultierende katalytisch aktive Multimetalloxidmasse M5 wies
- 45 folgende Bruttostöchiometrie auf:



Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Multimetalloxidmasse M5 enthielt die Superposition des HT-Kupfermolybdat-Strukturtyps, des Ni-Antimonats und des Wolframit-Strukturtyps. Nach dem Mahlen der calcinierten Multimetalloxidmasse M5 wurden mit dieser in einer Drehtrommel unporöse und oberflächenraue Steatit-Kugeln eines Durchmessers von 4 bis 5 mm in einer Menge von 60 g Aktivpulver je 400 g Steatit-Kugeln bei gleichzeitigem Zusatz von Wasser beschichtet (Beschichtungsverfahren gemäß DE-A 4 442 346). Anschließend wurde der erhaltene Schalenkatalysator SM5 mit 110°C heißer Luft getrocknet.

15 Vergleichsbeispiel 1

Nach der folgenden Eintopfherstellweise wurde eine Vergleichsmultimetalloxidmasse VM1 hergestellt, die dieselbe Bruttostöchiometrie wie die Multimetalloxidmasse M1 aufwies:

20 In 5460 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 730,7 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 160,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Die erhaltene klare, orange-
25 farbene wäßrige Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und mit 116,5 g 100 gew.-%iger Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. In die erhaltene Lösung wurden 94,6 g Sb_2O_3 mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% eingerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 120,8 g Kupferacetathydrat (32,0 gew.-% Cu)
30 in einem Gemisch aus 800 g Wasser und 95,6 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben.

Die erhaltene wäßrige Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur:
35 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver, wie in Beispiel 1 mit verdünnter Essigsäure verknetet, getrocknet und calciniert.

Anschließend wurde aus der Vergleichsmultimetalloxidmasse VM1 wie
40 in Beispiel 1 ein Schalenkatalysator SVM1 hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung der Ausgangsmasse 1:

45 Die Herstellung der Ausgangsmasse 1 erfolgte wie in Beispiel 1.

31

Herstellung einer Ausgangsmasse (2+3):

Zur vereinigten Herstellung einer Ausgangsmasse (2+3) wurden bei 95°C in 5260 g Wasser nacheinander 703,6 g Ammoniumheptamolybdat-
5 tetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 120,3 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Die wäßrige Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und nacheinander mit 116,9 g 100 gew.-%iger Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. In die
10 erhaltene Lösung wurden 94,6 g Sb_2O_3 mit einem Sb-Gehalt von 83,0 Gew.-% in 4000 g Wasser suspendiert. In die erhaltene wäßrige Mischung wurde eine Lösung von 59,6 g Kupferacetethydrat (32,0 Gew.-% Cu) in einem Gemisch aus 400 g Wasser und 40,8 g 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung zugegeben.

15

Herstellung der Vergleichsmultimetalloxidmasse VM2 und des Vergleichsschalenkatalysators SVM2:

Aus der Ausgangsmasse 1 und der Ausgangsmasse (2+3) wurde wie
20 folgt eine Vergleichsmultimetalloxidmasse VM2 hergestellt:

In die vorstehend erhaltene wäßrige Mischung wurden 82,3 g der im Beispiel 1 hergestellten Ausgangsmasse 1 eingerührt. Die erhaltene Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und an-
25 schließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver wie im Beispiel 1 mit verdünnter Essigsäure verknetet, getrocknet und zu VM2 calciniert sowie dieses zu einem Schalenkatalysator SVM2 verarbeitet.

30 Vergleichsbeispiel 3

Herstellung der Ausgangsmasse 2:

Die Herstellung der Ausgangsmasse 2 erfolgte wie in Beispiel 1.

35

Herstellung einer Ausgangsmasse (1+3):

Zur vereinigten Herstellung einer Ausgangsmasse (1+3) wurden in 5800 g Wasser bei 95°C nacheinander 730,7 g Ammoniumheptamolybdat-
40 tetrahydrat (81,8 Gew.-% MoO_3), 135,7 g Ammoniummetavanadat (77,3 Gew.-% V_2O_5) und 160,4 g Ammoniumparawolframatheptahydrat (89,0 Gew.-% WO_3) gelöst. Die wäßrige Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und dann nacheinander 116,9 g 100 gew.-%ige Essigsäure und 132,3 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung zugegeben. Anschlie-
45 ßend wurde in die erhaltene wäßrige Mischung eine Lösung von 61,2 g Kupferacetathydrat (40,0 Gew.-% CuO) in einem Gemisch aus 400 g

Wasser und 54,8 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben.

Herstellung der Vergleichsmultimetalloxidmasse VM3 und des Vergleichsschalenkatalysators SVM3:

Aus der Ausgangsmasse 2 und der Ausgangsmasse (1+3) wurde wie folgt eine Vergleichsmultimetalloxidmasse VM3 hergestellt:

- 10 In die vorgehend erhaltene wäßrige Mischung wurden 129,7 g der in Beispiel 1 hergestellten Ausgangsmasse 2 eingerührt. Die erhaltene Suspension wurde bei 25°C 1 h lang nachgerührt und anschließend sprühgetrocknet (Eingangstemperatur: 350°C, Ausgangstemperatur: 110°C). Danach wurde das Sprühpulver wie in Beispiel 1
15 mit verdünnter Essigsäure verknetet, getrocknet und zu VM3 calciniert sowie aus diesem ein Schalenkatalysator SVM3 hergestellt.

b) Verwendung der Schalenkatalysatoren aus a) als Katalysatoren für die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

20

Die Schalenkatalysatoren wurden in einen Rohrreaktor gefüllt (V2A-Stahl, 25 mm Innendurchmesser, 2000 g Katalysatorschüttung, Salzbadtemperierung) und bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 250 bis 280°C unter Anwendung einer Verweilzeit von 2,0 sec mit
25 einem gasförmigen Gemisch der Zusammensetzung

- 5 Vol.-% Acrolein,
7 Vol.-% Sauerstoff,
10 Vol.-% Wasserdampf und
30 78 Vol.-% Stickstoff

beschickt. Die Salzbadtemperatur wurde in allen Fällen so eingestellt, daß, nach beendeter Formierung, bei einfachem Durchgang ein einheitlicher Acroleinumatz U von 99 % resultierte. Das aus
35 dem Reaktor strömende Produktgasgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse für die Selektivität S der Acrylsäurebildung in Anwendung der verschiedenen Katalysatoren zeigt die nachfolgende Tabelle.

40

45

Tabelle

	Katalysator	Salzbad-Temperatur [°C]	S %
5	SM1	270	96
	SM2	273	96
	SM3	281	93,8
	SM4	254	94,6
10	SM5	267	95,0
	SVM1	268	93,7
	SVM2	266	95,5
	SVM3	266	94,8

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I

5



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

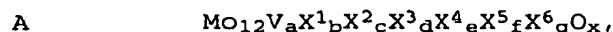
- 10 A = $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x$,
 B = $X^7_1Cu_hH_iO_y$,
 C = $X^8_1Sb_jH_kO_z$,
 X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
 X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
 X^3 = Sb und/oder Bi,
 X^4 = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H,
 X^5 = Mg, Ca, Sr und/oder Ba,
 X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,
 X^7 = Mo, W, V, Nb und/oder Ta,
 X^8 = Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba,
 a = 1 bis 8,
 b = 0,2 bis 5,
 c = 0 bis 23,
 d = 0 bis 50,
 X^1 = 0 bis 2,
 f = 0 bis 5,
 g = 0 bis 50,
 h = 0,3 bis 2,5,
 i = 0 bis 2,
 j = 0,05 bis 50,
 k = 0 bis 50,

35 x,y,z = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
 von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt
 werden und

p,q,r = von Null verschiedene Zahlen, mit der Maßgabe, daß
 das Verhältnis $p/(q+r) = 20:1$ bis $1:20$, und das
 Verhältnis $q/r = 20:1$ bis $1:20$ beträgt,

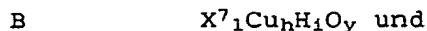
40

die den Anteil $[A]_p$ in Form dreidimensional ausgedehnter Be-
 reiche A der chemischen Zusammensetzung



45

den Anteil $[B]_q$ in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche B der chemischen Zusammensetzung



5

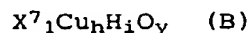
den Anteil $[C]_r$ in Form dreidimensional ausgedehnter Bereiche C der chemischen Zusammensetzung



10

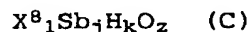
enthalten, wobei die Bereiche A, B, C relativ zueinander wie in einem Gemisch aus feinteiligem A, feinteiligem B und feinteiligem C verteilt sind.

- 15 2. Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxidmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Multimetalloxidmasse B

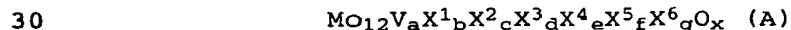


20

als Ausgangsmasse 1 und eine Multimetalloxidmasse C



- 25 als Ausgangsmasse 2 entweder getrennt oder miteinander vergesellschaftet in feinteiliger Form vorbildet und anschließend die Ausgangsmassen 1 und 2 mit geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetalloxidmasse A



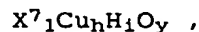
im gewünschten Mengenverhältnis in innigen Kontakt bringt und ein daraus resultierendes Trockengemisch bei einer Temperatur von 250 bis 500°C calciniert.

35

3. Verfahren zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Multimetalloxid gemäß Anspruch 1 verwendet wird.

40

4. Verfahren zur Herstellung eines Oxometallats B der allgemeinen Formel



45

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

x⁷ = Mo und/oder W,
h = 0,3 bis 2,5,
i = 0 bis 2 und
y = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit
5 der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der
allgemeinen Formel bestimmt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung von
Ammoniumheptamolybdat und Ammoniumparawolframat mit einer
10 wäßrigen ammoniakalischen Lösung von Kupfercarbonat versetzt,
die dabei resultierende wäßrige Mischung trocknet und bei
einer Temperatur von 200 bis 1000°C calciniert.

5. Oxometallat B erhältlich nach einem Verfahren gemäß An-
15 spruch 4.

20

25

30

35

40

45